

(15) BREVET D'INVENTION

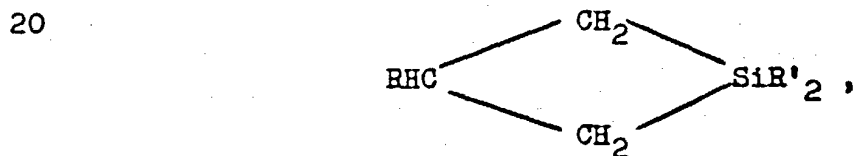
PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

- (22) Date de dépôt..... 16 novembre 1970, à 16 h 23 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 9 août 1971.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. - «Listes» n. 35 du 3-9-1971.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.).. C 07 d 103/00.
- (71) Déposant : Société dite : MIDLAND SILICONES LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Harlé & Léchopiez.
- (54) Nouveaux silacyclobutanes.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le  
17 novembre 1969, n. 56.161/1969 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne d nouveaux composés organosiliciques.

On connaît des silacyclobutanes dans lesquels les substituants organiques liés à l'atome de silicium sont des radicaux hydrocarbonés monovalents ou des radicaux hydrocarbonés halogénés. On sait aussi que lesdits silacyclobutanes peuvent être transformés en polymères organosiliciques dans lesquels les atomes de silicium de la chaîne polymère principale sont reliés par des radicaux propylène, la formation de tels polymères faisant intervenir l'ouverture de la structure cyclique silacyclobutane. La présente invention concerne la production de nouveaux silacyclobutanes que l'on peut utiliser comme intermédiaires pour la préparation de nouveaux polymères organosiliciques contenant des structures cycliques silacyclobutane. De tels polymères sont particulièrement intéressants du fait que la présence des structures silacyclobutane confère au polymère une aptitude potentielle à la réticulation.

Selon la présente invention, on produit des composés organosiliciques qui ont la formule générale



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant moins de 7 atomes de carbone et R' représente un radical alcoxy ayant moins de 5 atomes de carbone ou un radical de formule  $-\text{NR}''_2$ , dans laquelle chaque R'' est un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle.

Dans la formule générale, R représente, par exemple, les radicaux méthyle, éthyle, n-butyle ou n-pentyle. Le radical R' peut être, par exemple, le radical méthoxy, éthoxy ou isopropoxy ou le radical amino  $-\text{NR}''_2$ , dans lequel chaque R'' est de l'hydrogène ou un radical alcoyle. Des exemples de tels radicaux amino sont les radicaux  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{N}(\text{nC}_4\text{H}_9)_2$  et  $-\text{NH}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$ . Les composés silacyclobutanes particulièrement intéressants comme produits intermédiaires pour la préparation de polymères organosiliciques sont ceux dans lesquels R' représente un radical alcoxy, les composés méthoxylés et éthoxylés étant les plus avantageux.

40 Les composés de la présente invention dans lesquels R' re-

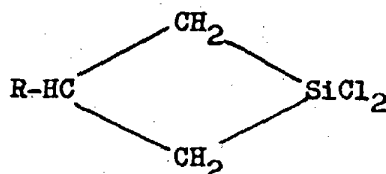
présent 1 radical alcoxy peuvent être préparés par un procédé  
m ttant nœuvre (1) la réaction du magnésium sur le composé  
 $X_3SiCH_2CHRCH_2Y$ , dans lequel X et Y représentent chacun un at-  
tom d chlore ou d brom et peuvent être identiques ou diffé-  
5 rents, X et Y étant de préférence du chlor , et R étant tel qu  
précédemment défini, dans des conditions dans lesquelles  $MgXY$  est  
produit comme sous-produit, suivie par (2) l'alcoxylation des a-  
tomes de brome ou de chlore liés au silicium dans le produit.  
Pour conserver la structure cyclique silacyclobutane, on réalise  
10 avantageusement le procédé en l'absence de substances, qui sont  
en général des produits acides ou basiques, pouvant attaquer la  
structure cyclique et en provoquer l'ouverture. La transforma-  
tion des atomes d'halogène liés au silicium en radicaux alcoxy  
(alcoxylation), par réaction du silacyclobutane halogéné avec un  
15 alcool, a pour effet la présence d'un acide halogénhydrique dans  
le mélange réactionnel. Il est par conséquent préférable d'évi-  
ter une telle voie d'accès pour obtenir le silacyclobutane alco-  
xylé. On a toutefois trouvé que l'on peut préparer les composés  
organosiliciques contenant un radical alcoxy de la présente in-  
20 vention par un nouveau procédé faisant intervenir la réaction du  
silacyclobutane halogéné correspondant avec un orthoformiate d'-  
alcoyle.

La présente invention comprend par conséquent un procédé de  
préparation des silacyclobutanes alcoxylés selon l'invention, pro-  
25 cédé qui comporte (a) la réaction de (i) du magnésium avec (ii)  
un composé organosilicique de formule  $X_3SiCH_2CHRCH_2Y$ , avec  
formation d'un silacyclobutane halogéné et élimination de  $MgXY$   
comme produit secondaire, et (b) la mise en contact du silacy-  
clobutane halogéné produit en (a) avec un orthoformiate d'alcoy-  
30 le  $HCR'_3$  dans lequel, dans la formule générale,  $R'$  représente un  
radical alcoxy contenant moins de 5 atomes de carbone et R, X et  
Y sont tels que définis précédemment.

On peut préparer les composés de la présente invention dans  
lesquels  $R'$  représente le radical  $-NR''_2$  par réaction du produit  
35 obtenu selon l'étape (a), dans le procédé décrit ci-dessus, avec  
un composé de formule générale  $HNR''_2$ , dans laquelle  $R''$  est tel  
que précédemment défini. Des exemples de tels composés sont l'am-  
moniaque, la méthylamine, la diméthylamine, la diéthylamine et  
l'octadécylamine. Ce procédé de préparation du composé amino est  
40 également compris dans le cadre de la présente invention.

On effectue avantageusement l'étape (a) du procédé en présence d'un ou de plusieurs solvants organiques, en particulier des éthers, par exemple l'éther diéthylique, le tétrahydrofurane, le dioxane, et des mélanges de ces produits avec par exemple du benzène, du toluène et du xylène. On peut accélérer les réactions par chauffage et/ou par activation du magnésium par contact avec de l'iode. La préparation du silacyclobutane alcoxyté ou aminé désiré peut ensuite être réalisée par mise en contact du produit de l'étape (a), par exemple le composé

10



avec l'orthoformiate d'alcoyle, ou avec le composé amino, approprié. La transformation du silacyclobutane halogéné en dérivé amino est de préférence effectuée en présence d'un accepteur pour l'acide halogénhydrique sous-produit, par exemple en présence de triéthylamine ou de pyridine. Eventuellement, on peut chauffer pour augmenter la vitesse de réaction. Cependant, il n'est pas normalement nécessaire de chauffer car le remplacement des atomes de chlore liés au silicium par des groupes alcoxy ou des groupes amino se produit facilement aux températures ordinaires.

On peut faire réagir les composés de la présente invention avec des produits organo-siliciques renfermant des groupes  $\text{SiOH}$  et ils sont par conséquent utiles comme agents de réticulation pour des polymères organosiliciques. Ils sont également utiles comme produits intermédiaires dans la préparation de résines organosiliciques, de composés contenant des structures silacyclobutane et comme colles de verre.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

#### EXEMPLE I

Du magnésium (19,5 grammes), qui a été activé par mise en contact avec de la vapeur d'iode, a été ajouté graduellement pendant 8 heures à une solution de gamma-chloropropyltrichlorosilane (106 grammes) dans de l'éther diéthylique (500 ml). On a chauffé ensuite le mélange à reflux pendant encore 24 heures, on l'a filtré et fractionné (par distillation) le filtrat pour obtenir du dichloro-1,1-silacyclobutane-1. On a ajouté goutte à goutte à ce produit (20 grammes) de l'orthoformiate de méthyle (32 grammes)

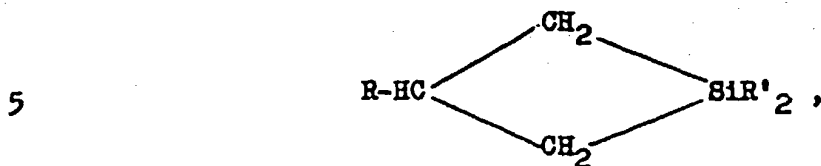
et on a agité le mélange pendant une nuit à la température ambiante. Le fractionnement du mélange réactionnel a conduit au diméthyl-xy-1,1-silacyclobutane-1 (14,5 grammes) qui bout entre 126 et 128°C.

5 EXEMPLE 2

On a ajouté goutte à goutte du dichloro-1,1-silacyclobutane-1 (7,0 grammes) à une solution de diméthylamine (4,5 grammes) et de triéthylamine (10,1 grammes) dans l'éther (30 ml), à - 10°C. Le mélange a ensuite été filtré et distillé pour donner du bis(10 diméthylamino)-1,1-silacyclobutane-1 (6,8 grammes, 87% de rendement) sous forme d'un liquide incolore (point d'ébullition : 90°C sous 80 mm de mercure). Le spectre de résonance magnétique nucléaire et le spectre infra-rouge sont en accord avec la structure du produit.

REVENDICATIONS

1. Silacyclobutanes d formel général :



10 caractérisés en ce que, dans la formule générale, R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant moins de 7 atomes de carbone, et R' représente un radical alcoxy ayant moins de 5 atomes de carbone ou le radical - NR''<sub>2</sub>, dans lequel chaque R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle.

15 2. Silacyclobutanes selon la revendication 1, caractérisés en ce que R' représente un radical méthoxy ou un radical éthoxy.

20 3. Procédé pour l'obtention d'un silacyclobutane dans lequel on fait réagir (i) du magnésium avec (ii) un composé organosilicique de formule générale X<sub>3</sub>Si CH<sub>2</sub>CHR CH<sub>2</sub> Y, caractérisé en ce que, dans la formule générale, X et Y représentent chacun un atome de chlore ou de brome et R est tel que défini dans la revendication 1, et que l'on fait ensuite réagir le produit de réaction avec un orthoformiate d'alcoyle HCR'<sub>3</sub> ou avec une amine HNR''<sub>2</sub>, dans lesquels R' et R'' sont tels que définis dans la revendication 1.